

<報文>水素による砂鉄の流動還元

著者	小野田 守, 大谷 正康, 三本木 貢治
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	21
号	2
ページ	159-170
発行年	1966-03-15
URL	http://hdl.handle.net/10097/32490

水素による砂鉄の流動還元

小野田 守* 大谷正康* 三本木貢治*

Hydrogen Reduction of Iron Sand Ores in a Fluidized Bed. By Mamoru ONODA, Masayasu OHTANI and Koji SANBONGI.

The reduction in a fluidized bed has been recently developed as one of the most effective methods for the treatment of fine iron ores. For the purpose of utilizing iron sand ores, pyrite, laterite ores and so on for iron industry, the authors studied the reduction of iron sand ores which are reserved in large quantities in our country.

First, using a reactor tube 8.9 cm in diameter made of acrylic acid resin, a model experiment was carried out at room temperature in order to determine the optimum fluidized conditions suitable to this equipment.

Then hydrogen reduction of iron sand ores in a fluidized bed, using the stainless reactor tube with the same dimension as used in the model experiment, was carried out at 700~1,050°C.

The results obtained from the experiment were as follows:

(1) The velocity of hydrogen gas for the moderate fluidized state was 16-32 cm/sec. at room temperature and the charge weight of samples was in the range of 500-1,000g. These conditions obtained by the model experiment were applicable to the actual fluidized bed reduction of iron sand ores.

(2) The rate of reduction of iron sands at one atmospheric pressure of hydrogen was from 80 to 90% in 120 minutes at 800°C at which the reaction was mainly controlled by chemical reaction. It was observed in the microscopic inspection that the reaction zone did not proceed topochemically.

(3) Sintering phenomena of iron sand ores were observed over 1000°C which might be the upper limit of reducing temperature in fluidized bed.

(4) It was clear from X-ray analysis and microscopic inspection that ilmenite in iron sand ores was much less reduced under the temperature of 900°C.

(received Nov. 9. 1965)

1. 緒 言

近年、直接製鉄の一方法として流動還元法^{1)~4)}は内外で注目されており、H-Iron 法のごとくすでに工業化されている例も見られる。本研究はかかる流動還元法の特徴に着目し、これを砂鉄の還元に応用することによりその製鋼原料としての有効利用を図ろうとするものである。

まず管径 8.9 cm の流動床において空気による常温でのモデル実験を行ない、流動化のために最も重要なガス流速、試料充填量、および粒度などの関係を観察、測定して、適正な流動化条件を決定した。次に得られた結果に基づいてモデル実験と同一規模の装置において流動還元を行ない、その場合の還元速度と常温で得た流動化条件との関係を検討し、さらに数銘柄の砂鉄精鉱

選鉱製鉄研究所報告 第449号 昭和40年東北支部連合第3回研究発表会にて発表(1965. 9. 10)

* 東北大学選鉱製鉄研究所

1) Jerome Feinman: I & EC. Progress Design and Development, **3** (1964), 3, 241.

2) 大蔵明光, 徳田昌則, 松下幸雄: 鉄と鋼, **48** (1962), 3, 1641.

3) 田中 稔, 永野恭一: 鉄と鋼, **47** (1961), 3, 274.

4) 市嶋 勲, 近藤真一, 松本竜太郎, 須賀田正泰, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **51** (1964), 4, 647.

の被還元性を比較した結果に関して報告する.

2. 実 験 方 法

(1) 実 験 試 料

試料は三沢, 野牛, 鷺別, 黄金, および報国産の5種類の磁選による砂鉄精鉱であり, これらの化学組成, 粒度分布, 密度, ならびに形状係数などの測定結果をそれぞれ第1, 2, 3表に示す.

第1表 砂鉄精鉱の粒度分布

銘 柄	粒度 (mesh) と平均粒径 D_p (cm)					
	+35	35~60 0.0324 cm	60~100 0.0193 cm	100~150 0.0125 cm	150~250 0.0077 cm	—250
三 沢 鉱	0 (%)	4.6(%)	45.5(%)	39.2(%)	10.7(%)	0 (%)
野 牛 鉱	5.5	64.8	24.9	3.7	1.1	0
鷺 別 鉱	3.2	14.9	51.2	27.6	2.7	0.4
黄 金 鉱	0.3	11.5	76.5	10.6	0.8	0.3
報 国 鉱	0.5	18.5	44.2	31.6	4.9	0.3

第2表 砂鉄精鉱の化学組成

銘 柄	化 学 組 成 (%)			
	T・Fe	SiO ₂	TiO ₂	P
三 沢 鉱	52.5	7.5	13.2	0.130
野 牛 鉱	60.0	4.5	8.8	0.048
鷺 別 鉱	52.5	10.7	9.0	0.150
黄 金 鉱	56.5	6.5	9.9	0.043
報 国 鉱	51.0	8.5	13.8	0.195

第3表 砂鉄精鉱の密度と形状係数

銘 柄	密 度 (g/cm ³)	形状係数 ϕ_s (—)
三 沢 鉱	4.6	0.70
野 牛 鉱	4.7	0.73
鷺 別 鉱	4.5	0.71
黄 金 鉱	4.6	0.72
報 国 鉱	4.6	0.71

粒径は篩間の幾何平均をもつて表わし, 粒子密度はピクノメーターを使用して測定した値であり, また形状係数は粒子断面の顕微鏡写真から長径と短径の比を算術平均して求めた値である.

(2) 実験装置および方法

流動還元炉は1段式のもので, その概略を第1図に示す. 還元試験はバッチ式で行なつた. まず系内の空気を追出するために窒素ガスを導きながら試料をホッパーに入れて, スクリュー給鉱機で反応層に充填する. 反応管は高さ 100cm, 内径 8.9cm のステンレス製で, その中央部に直径 1mm の穴(40個)を有す二重板の整流器を備えており, 15kW のシリコニット発熱体で外熱される. 反応層の温度が所定の温度に達してから 10 分後に水素ガスに切換え還元を開始する. 反応管を出たガスはサイクロンでダストを捕集して, トラップから系外に排出される. 還元された試料は任意に溢流管を通つて, 窒素ガスで置換し, 外側を水冷してある石英フラスコに採取される.

還元中の水素ガス流量および反応層の温度は差圧式流量計および $T_{1,2}$, $T_{3,4}$ により自動的に制御, かつ記録され, 充填層の上下端に生ずる圧力は回転式油圧力計で測定され, また反応管内部の流動化状態は視窓から観察できるようになつている.

得られた試料の還元率は金属鉄を10%臭素—メタノール溶液で処理，分解，口別したのち，残分を炭酸ガス気流中で濃リン酸で加熱，分解し，カマンガン酸カリによる滴定により，酸化第一鉄，酸化第二鉄を定量し，その未反応酸素量から算出した。

なお，常温におけるモデル実験の場合には反応管は上記のものと同じサイズのアクリル樹脂製のものを取りつけ，コンプレッサーから空気を送つて流動化させた。

3. 実験結果および考察

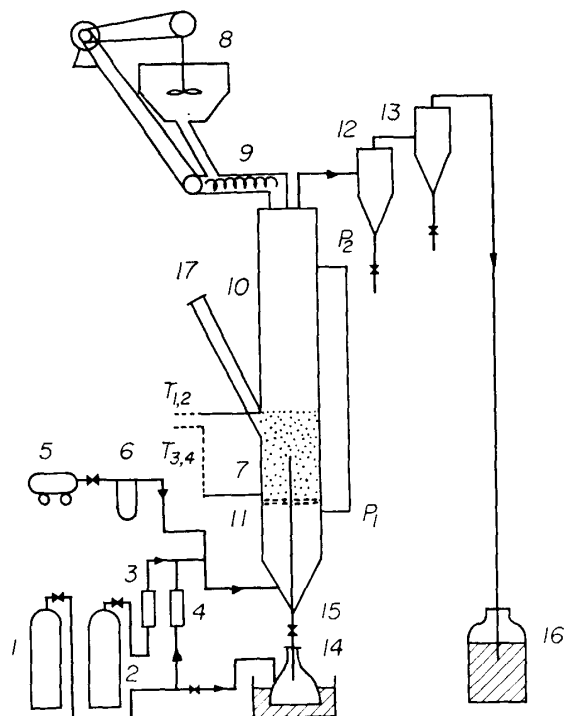
(1) 流動化開始速度と粒子終端速度

第1図に示したような装置を用いて反応を行なわせるには，まず常温における適正な流動化条件を十分に知ることが大切である．そのためには流動化開始速度，粒子終端速度，流動層の高さ，流動化状態などを決定するガス流速，試料の粒度，装入量，ならびに装置の形状などの関係を明らかにすればよい。

60~100 メッシュの驚別鉱について第2図に示したように充填層の両端に生ずる圧損失 ΔP はガス流速 u_0 によつて変化する．この図で，流速に比例して ΔP の増加している範囲は固定層であり，水平部分は流動層である．流速が増加するに従い，浮遊する高さ，いわゆる流動層の高さは増大するが， ΔP は流速に無関係にほぼ粒子全量 $W(g)/$ 層断面積 $A_T(cm^2)$ に等しくなる．この時の値と(2)式より求めた値を第4表に対比したが，極めてよく一致している．しかし流速の増加に伴つて，粒子はだんだん激しく運動し，ついには管全体に拡がるようになると ΔP もやや増大してくる傾向が認められる．それ以上の流速になると少しづつ管外へ飛出し粒子の残留量は減少し，圧損失も減少する．流速をさらに増大して粒子の終端速度 u_T 以上になれば粒子は全部吹飛ばされて輸送層となる．また流速を増加して行く場合(上昇曲線)と減少して行く場合(下降曲線)，固定層において圧損失に差が生ずるが，一般にこの二つの線の交点に相当する流速をもつて流動化開始速度 u_{mf} としている．第1図の結果から60~100 メッシュの驚別鉱についてこの値は7.6 cm/sec となつた。

流動化開始速度を計算^{5),6)}で求めるためには，まず圧損失を求める必要があるが均一粒径で，しかも粒径が小さくて層流範囲であるならば，この圧損失は次式で表わされる。

$$\Delta P = \frac{180}{g_c} \frac{u_0 L_c \mu_F}{(D_p \phi_s)^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad \dots\dots\dots (1)$$



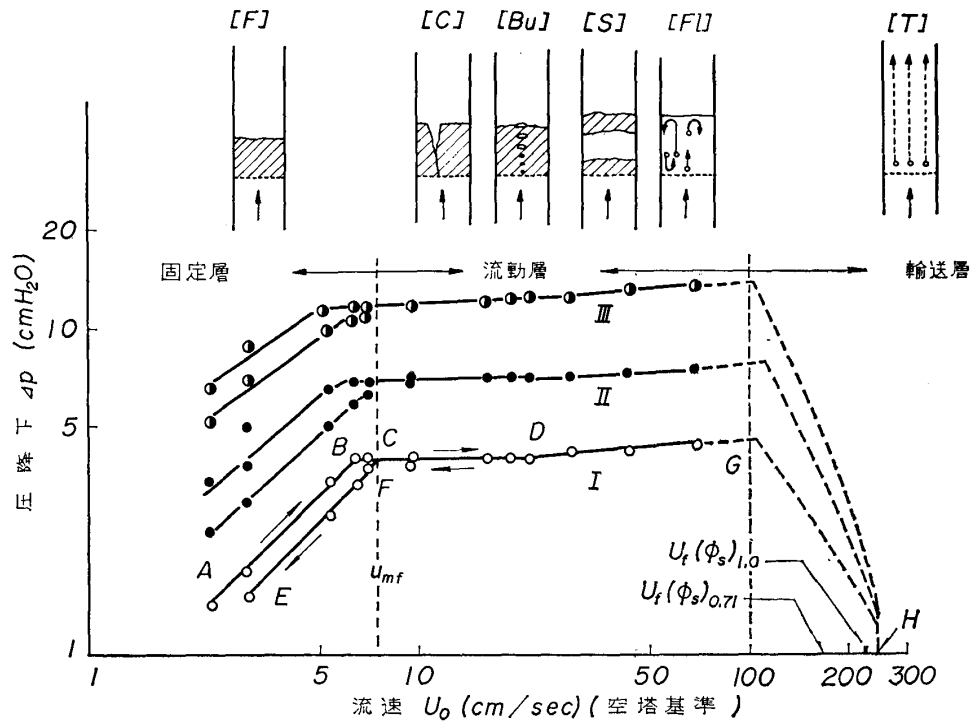
第1図 実験装置

- ① N₂ ボンベ， ② H₂ ボンベ， ③ 流量計
④ ローターメーター， ⑤ エアーコンプレッサー
⑥ オリフィス， ⑦ 流動床， ⑧ ホツパー
⑨ スクリュー給鉱機， ⑩ 反応管(流動塔)
⑪ 整流器， ⑫ サイクロン， ⑬ サイクロン
⑭ 石英フラスコ， ⑮ 溢流管， ⑯ トラップ
⑰ 視窓 T₁₂, T_{3,4} 熱伝対—温度計
P₁, P₂ 圧力計

5) 白井 隆：流動層，(1962)，69.

6) 国井大蔵：流動化法，(1962)，103.

$$(Re = D_p \rho_F u_0 / \mu_F < 20)$$



第2図 60~100 mesh の鷲別鉦の圧降下と流動化開始速度

I : 充填量 $W = 250\text{g}$, 流動層の高さ $L_c = 2.4\text{cm}$
 II : $= 500\text{g}$, $= 4.1\text{cm}$
 III : $= 750\text{g}$, $= 5.6\text{cm}$

第4表 圧 損 失 の 比 較

ΔP の 値	充 填 量 W (g)		
	250 g $L_c = 2.5\text{ cm}$	500 g $L_c = 4.1\text{ cm}$	750 g $L_c = 5.6\text{ cm}$
実 験 値	4.0	8.2	12.1
(2) 式より $\Delta P = \frac{W}{A_T}$	4.0	8.0	12.0

ここで

Re : レイノルズ数 (—)

D_p : 粒子直径 (cm)

g : 重力加速度 $980\text{ (cm/sec}^2\text{)}$

g_c : 換算係数 $980\text{ (g} \cdot \text{cm/g wt} \cdot \text{sec}^2\text{)}$

L_c : 固定層 (充填層) の高さ (cm)

ΔP : 圧損失 (gwt/cm^2)

u_0 : 空塔基準の見かけの流速 (cm/sec)

ε : 空隙率 (空間率) (—)

μ_F : 流体の粘度 ($\text{g/cm} \cdot \text{sec}$)

ρ_F : 流体の密度 (g/cm^3)

ρ_s : 粒子の密度 (g/cm^3)

ϕ_s : 形状係数 (—)

先に述べたように流速が増加して、圧損失がちょうど整流器上の粒子の全重量をささえる値になつたときが流動化の開始点であるから、

$$\Delta P = \text{粒子全重量 } W / \text{層の断面積 } A_T \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned}
 &= A_T L_c (1-\epsilon) (\rho_s - \rho_F) (g/g_c) / A_T \\
 &= L_c (\rho_s - \rho_F) (1-\epsilon) (g/g_c) \dots\dots\dots (3)
 \end{aligned}$$

したがって流動化開始速度 u_{mf} は (1) と (3) 式とを同時に満足する u_0 の値として求めることができる。

$$u_{mf} = \frac{(D_p \phi_s)^2}{180} \cdot \left(\frac{\rho_s - \rho_F}{\mu_F} \right) g \frac{\epsilon_{mf}^3}{(1 - \epsilon_{mf})} \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式で空間率として ϵ_{mf} をとつたのは、流動化開始の直前においては粒子充填層のつまり方がゆるんで、層のレベルが多少持ち上げられるために、固定層の空間率 ϵ よりも僅かに大きい空間率となるからである。すなわち ϵ_{mf} は流動化の状態としては最小のものである。

一方、矢木、鞭、青地⁷⁾らは鉄粉、硫化鉄、砂などを使用して、終端速度と結びつけて次の実験式を報告している。

$$u_{mf} = 0.012 (u_f \cdot \epsilon_{mf})^{1.5} \dots\dots\dots (5)$$

ここで u_f は Allen の式から、

$$u_f = \left\{ \frac{4}{225} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_F)^2 g^2}{\rho_F \mu_F} \right\}^{1/3} D_p \phi_s \dots\dots\dots (6)$$

($R_e = 1 \sim 500$)

$\phi_s = 1.0$ のときは球形である。

驚別鉄の各粒度に関して (4), (5), (6) 式からの計算値を実測値と対比して第5表にまとめてある。表からわかるように流動化開始速度は極めてよく一致しているが、粒子終端速度は両

第5表 各粒径に対する空気による流動化開始速度と終端速度 (常温)

篩目 (mesh)	粒子径 D_p (cm)	粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	形状係数 ϕ_s (—)	空間率 ϵ (—)	u_{mf} の空間率 ϵ_{mf} (—)	流動化開始速度 u_{mf} (cm/sec)			終端速度 u_f (cm/sec)	
						実験値	(5) 式	(4) 式	実験値	(6) 式
35~60	0.0324	4.6	0.71	0.42	0.46	13.1	13.6	14.3	390	263
60~100	0.0193	4.6	0.71	0.45	0.51	7.6	7.5	7.6	260	164
100~150	0.0915	4.6	0.71	0.47	0.53	4.3	4.2	4.4	170	107

者の間にはかなりの差が見られる。これは平均の粒径 D_p と $\phi_s = 1.0$ を用いて計算したためで、実際には、たとえば 60~100 メッシュの D_p は 0.015 から 0.025 の値をとり、 $\phi_s \leq 1.0$ である。

(2) 適正流動化条件の決定

本装置の反応層では $\pm 10^\circ\text{C}$ の温度範囲は整流器の上部 15 cm の高さまでであり、均一温度で反応させるために流動層の高さを支配するガス流速および充填量に十分配慮する必要があつた。

第2図の上部に示されている概略図は流速に伴つて変化する粒子層の運動状態を表わしたものである。

[F]: 固定層 (Fixed bed)

[C]: チャンネリング (Channelling)

粒子層の一部に不規則な溝状の空隙を生じ, 空気は全体に一樣に拡がらずこの溝を通つて局部的に流れて行く現象で, 流動化の初期に見られる。

[Bu]: バブリング (Bubbling) [C] と同じく初期に見られ, 気泡状のまま層中を空気が上昇する。

[S]: スラギング (Slugging)

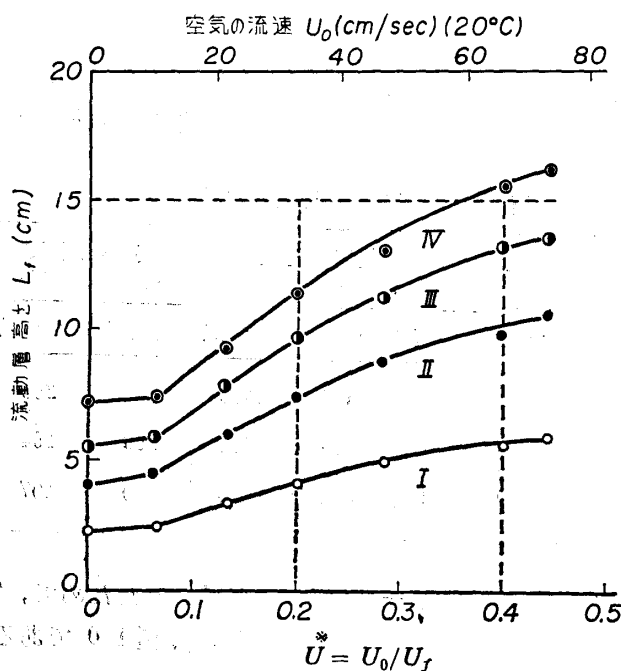
管径に比して充填層が高すぎる場合に起りやすく, 粒子層がそのままの形で押上げられ落下するピストン運動である。

[Fl]: 適正な流動層 (Fluidized bed)

[T]: 輸送層 (Transporting bed)

第3図に60~100メッシュの驚別鉦について充填層の高さとガス流速 u^* との関係を示す。ここで u^* は u_0/u_t を表わす。また, 第4図は第3図の結果に基づき, u^* と流動層の高さと充填層の高さ, $L^*=L_f/L_c$ との関係を示す。

第3, 4図の結果と観察結果を合わせ充填層の高さ $L_c=5.6$ cm (充填量 750g) までは u^* は0.2~0.4の範囲で適正な流動化状態を得た。さらに空気では求めた u_{mf} , u_f と水素ガスのそれに換算するには u_{mf} , u_f は流体の粘度に反比例するということから直ちに計算される。その値を第6表に示す。



第3図 流速と流動層の高さの関係
驚別鉦 60~100 mesh
充填層高さ L_c : I: 2.4cm, II: 4.1cm,
III: 5.6cm, IV: 7.1cm

して矢木, 高木⁸⁾らの,

$$(L_c/D_T)_{\text{スラギング}} \leq 1.2 D_p^{-0.5} \quad \dots\dots\dots (10)$$

矢木, 高木⁸⁾らは磁硫鉄鉦を使用して, 次式を与えた。

$$L^* = 11(u_0/u_t) = 11u^* \quad \dots\dots (7)$$

また矢木, 鞭, 青地⁷⁾らは,

$u^* < (u^*)_c$ の範囲では

$$L^* = L_f/L_c = 3.1(u^*)^{0.5} \quad \dots\dots (8)$$

$u^* > (u^*)_c$ では

$$L^* = 12(D_p \rho_s)^{0.3} u^* \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし

$$(u^*)_c = 0.067(D_p \cdot \rho_s)^{-0.6} \pm 15\%$$

を示したが(7)式と(8), (9)式では流動層高さ L_f の測定方法に違いがあったために相違が生じたものと思われる。

なお, 先に触れたように管径に比して充填層が高すぎると, 流量には関係なくスラギングの現象を引起す。この限界と

8) 矢木 栄, 高木香住: 化学機械, 15 (1951) 212.

あるいは矢木、鞭、青地⁷⁾らの、

$$(L_c/D_T)_{\text{スラギング}} = 0.95(D_p \rho_s)^{-0.3} = 9.3(u_T)^{-0.3} \quad \dots\dots\dots(11)$$

両式から $(L_c/D_T)_{\text{スラギング}}$ いいかえれば、スラギングのおこる限界は約 2.0 であり、本実験では 1.9 であつた。したがつて 3 kg までは充填できるが、流動層の高さにも制限されるので 750 g 程度にとどめた。

以上で本装置に対し常温での適正な流動化条件は第 6 表のごとく判明したので、これらの結果を用いて実際に水素ガスによる砂鉄の流動還元を行なつた。

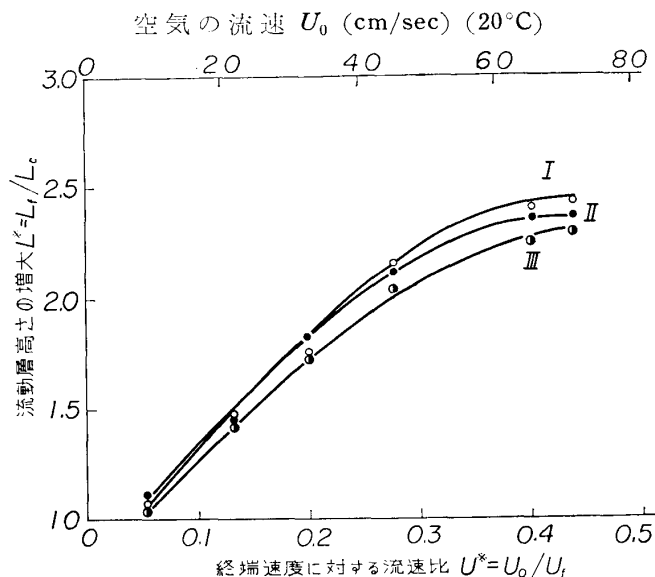
(3) 砂鉄の流動還元

一般にガス固体化学反応においては、ガス境膜拡散、界面化学反応、固体中の気孔内ガス拡散、および固体内拡散などの諸過程が律速過程になり得ると考えられる。したがつてこのような反応装置内における反応がいかなる過程によつて律速されるか、あるいは反応条件により律速過程がどのように変化するかを知ることが反応を解析する上に、まず第一に必要である。そのためにガス流速、還元温度、試料粒度、充填量などを変えて実験を行ない、律速過程、ならびに適正な還元条件を推定して、最後にその条件下で数種銘柄の砂鉄についてその被還元性の比較を行なつた。

a) ガス流速および流量の影響

適正な流動化条件はすでに第 6 表に示したように、35~150 メッシュのものについてはガス流速 u_0 は常温において 2.7~13.2 cm/sec, すなわち流量は 9.8~49.5 l/min, 充填量は 250~1,000g であるから、この範囲でガス流量 V (l/min) と充填量の比を一定に保持して、ガス流速の還元速度におよぼす影響を検討したのが第 5 図である。この図は 60~100 メッシュの鶯別鉱でガス流速と充填量はつぎのように、15/250, 30/500, 45/750, 60/1,000 と変えたが、その比は $V/W=0.06$ と一定に保持した時の結果であり、上記の範囲ではいずれも同じ還元率を得た。したがつてこの比による影響がまづたくないので、ガス境膜拡散は無視してよいことがわかつた。

つぎに充填量 W を 500g と一定にしておき、水素ガス流量 V を 20, 30, 50 l/min, すなわち V/W は 0.04, 0.06, 0.10 に変えてガス流量と還元速度との関係を示したのが第 6 図である。図から明らかなように V/W が 0.04~0.06 の間で還元率は 20% 程度と急激に増大したが、0.06~0.70 の範囲では流量増加による効果はほとんど認められない。



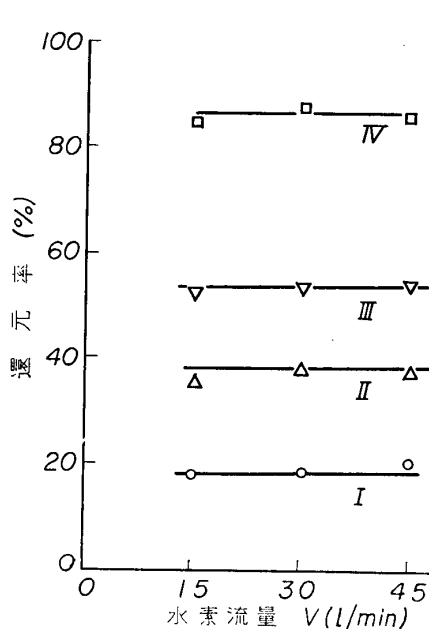
第 4 図 ガス流速と流動層高さの増大比
鶯別鉱; 60~100 mesh

充填層高さ L_c I : 2.4cm, II : 4.1cm,
III : 5.6cm

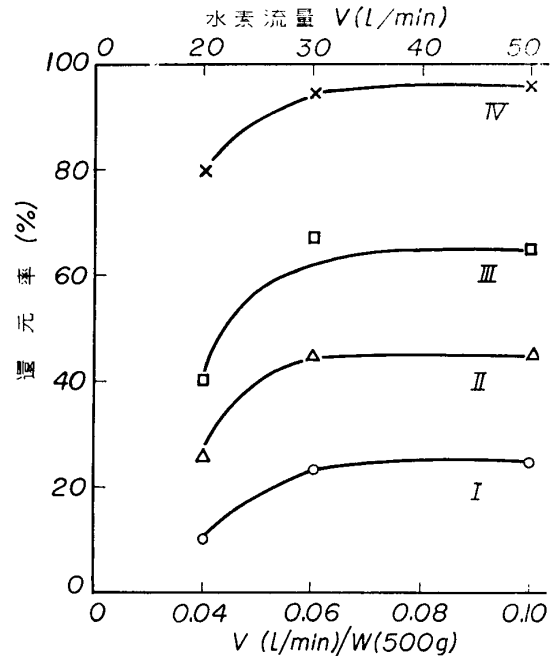
第 6 表 適 正 ガ ス 流 速

$u^*=0.2\sim0.4$ のときの u_0 (cm/sec)	H ₂ (空気に相 当する)の 20 °Cでの u_0 (cm/sec)	H ₂ の 800°Cに おける u_0 を 20°Cに換算 (cm/sec)	H ₂ の 800°Cで の流量 V を 20 °Cに換算 (l/min)
52.6~105	25.7~51.4	6.6~13.2	24.7~49.5
32.8~65.6	16.0~32.0	4.1~ 8.2	15.4~30.7
21.4~42.8	10.5~21.0	2.7~ 5.4	9.8~19.6

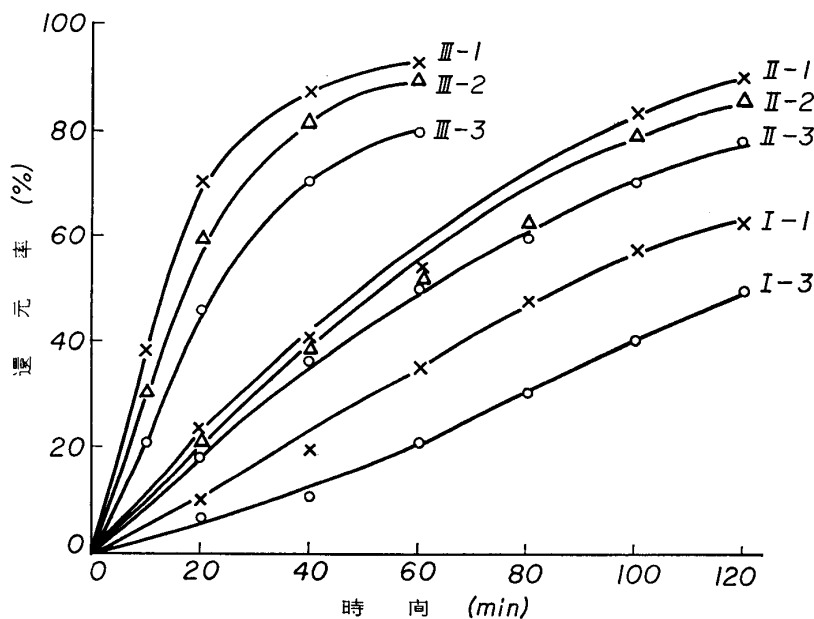
以上二つの結果から流動還元条件としては試料量 500g (60~100 メッシュ) のときには水素ガス流量 30 l/min, 8.0cm/sec (常温) が適当であつたので以後, 主としてこの条件下で還



第5図 $V/W=0.06$ のときの各時間に対する還元率
60~100 mesh 驚別鈹
還元時間 I : 20分, II : 40分,
III : 60分, IV : 120分



第6図 水素流量と還元率との関係
60~100 mesh 三沢鈹
還元時間 I : 20分, II : 40分,
III : 60分, IV : 120分



第7図 還元温度と粒度の影響
驚別鈹, 充填量 500g; 還元温度 I : 700°C, II : 800°C, III : 900°C
粒度 { I-1 100~150 { II-1 100~150 { III-1 100~150
mesh { I-3 35~60 { II-2 60~100 { III-2 60~100
{ II-3 35~60 { III-3 35~60

元を行なつた. なお, この時の u^* は 0.39 となり常温における適正な流動条件内にあることは興味深いことである.

b) 界面化学反応過程律速の検討

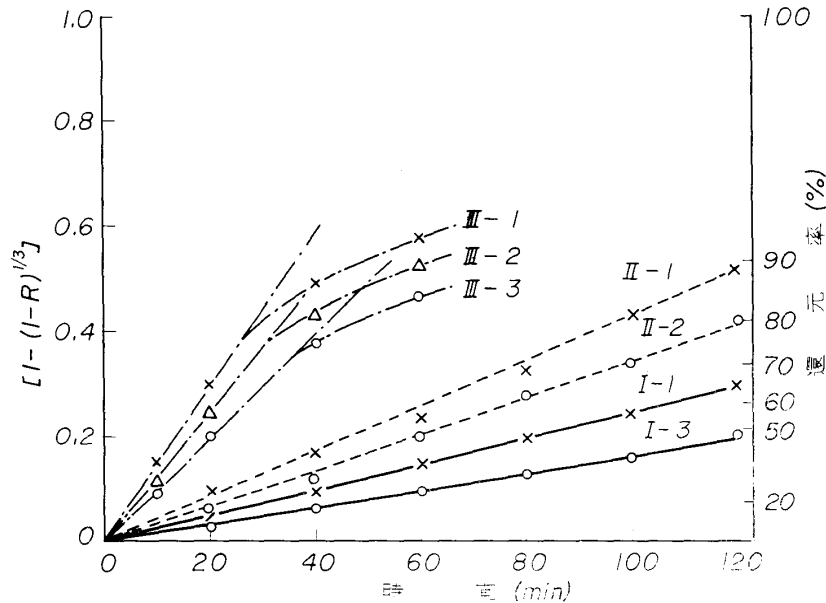
第7図に還元速度によぼす還元温度および試料の粒度の影響の一例を図示する. 図から温度の上昇につれ, また粒度の減少に伴い還元率は増大するのが見られる.

一般に反応がトポ化学的に進行し, かつ界面化学反応過程が律速である場合には, 球形粒子, もしくはペレットに

対して, 還元率 R , 時間 t , 粒径 r_0 , 密度 d_0 , 速度定数 K との間には,

$$1 - (1 - R)^{1/3} = Kt/d_0 r_0 \dots\dots\dots (12)$$

なる関係⁹⁾が知られている．そこでこの式の $1 - (1 - R)^{1/3}$ と t との関係を第7図の実験結果か



第8図 $1 - (1 - R)^{1/3}$ と t との関係
第7図と同じ

らプロットしたのが第8図である．本実験結果の場合，(12)式は十分に満足されているとはいえない．写真1, 2, 3は60～100メッシュの鶯別鉱について800℃, 30 l/minの水素により20, 60, 120 min還元した時の顕微鏡写真である．この写真で周囲の白色部は還元された緻密な金属鉄で，内部の暗色に見える所は未反応の酸化物であり，還元の進行に伴い，金属鉄層は増大し，酸化物層は減少して行くのが見られる．また，粒子全体に黒く点在する部分は固溶しているイルメナイト ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) であり，120 min還元してもほとんど還元されず，そのまま残留している．したがってイルメナイトの固溶している量によつて個々の粒子の還元の進行状況にかなりの差が現われることがわかる．



写真1. 還元時間 20分 (×200)
試料: 60～100 mesh 鶯別鉱

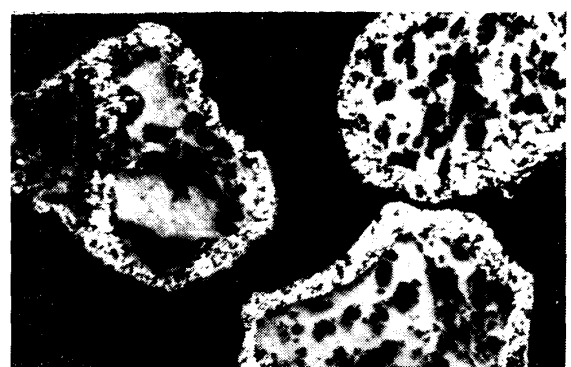


写真2. 還元時間 60分 (×200)
試料: 60～100 mesh 鶯別鉱

以上の事実から反応は個々の粒子全体について厳密な意味でトポ化学的に進行しないことと，還元の進行に伴い，生成した金属鉄と未反応酸化物間の固相内拡散過程が律速過程として関与し

9) W. M. Mckewan: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 212 (1958), 791.

てくるため直線からのずれが生じたものと考えられる。しかしながら、少なくとも還元率 80% 程度までは界面化学反応過程の律速過程への寄与が極めて大きいといえる。その意味では還元温度

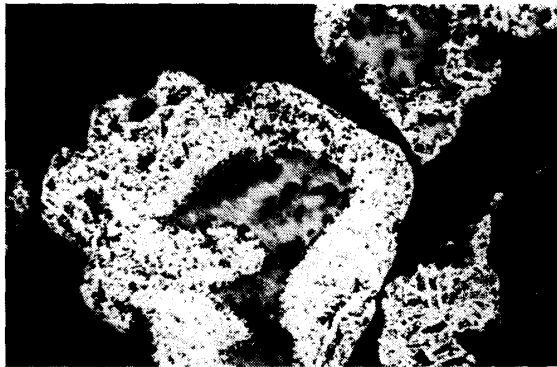


写真 3. 還元時間 120分 (×200)
試料: 60~100 mesh 鶯別鉄

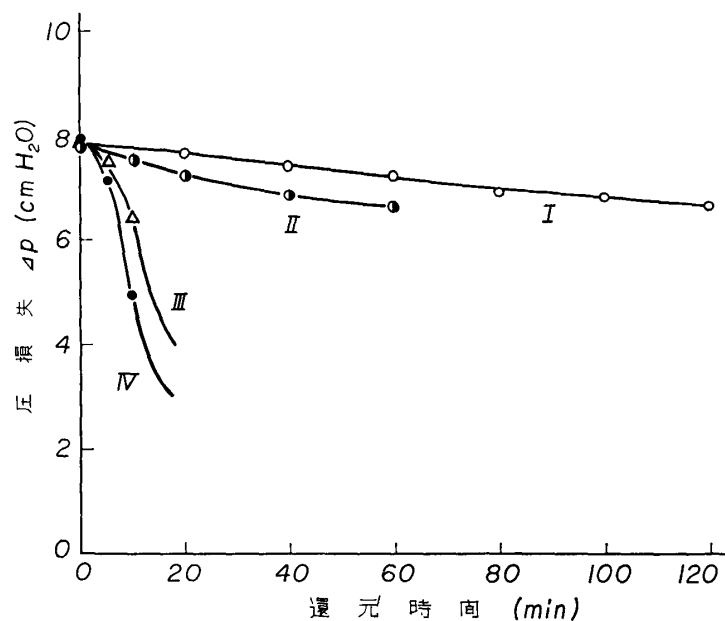
を高く、粒径を小さくすることが有利である。しかし流動層にあつてはあまり粒径を小さくすると還元される以前に粒子が飛出してしまふから、本実験条件で還元する場合には少なくとも 250 メッシュ以上のものが望ましい。

c) 焼 結

鉄鉱石の流動還元で、特に高温で還元する際に還元鉄の焼結がしばしば問題となる。この現象は還元中に鉄石が軟化し、還元された粒子表面の金属鉄原子が引力 (attraction) を持つためと考えられ、温度の上昇、粒子径が小さいも

の、球状で表面が滑かなもの、気孔率が小さいもの、脈石分の少ない高品位のものほど引力が強く、焼結されやすいと Ezz¹⁰⁾ は報告している。

第 9 図に各温度における圧損失と還元時間との関係を示す。800°, 900°C における曲線 I, II では還元が正常に進行している場合の走行を示すが 1,000°, 1,050°C における曲線 III, IV では焼結現象が瞬時に生じ、流動化状態が完全に停止し、ちょうどチャンネルングの時に観察されるように還元ガスが焼結した粒子団の割目を通過してしまうため、圧損失 ΔP が急激に低下し、また反応速度も当然減少する。



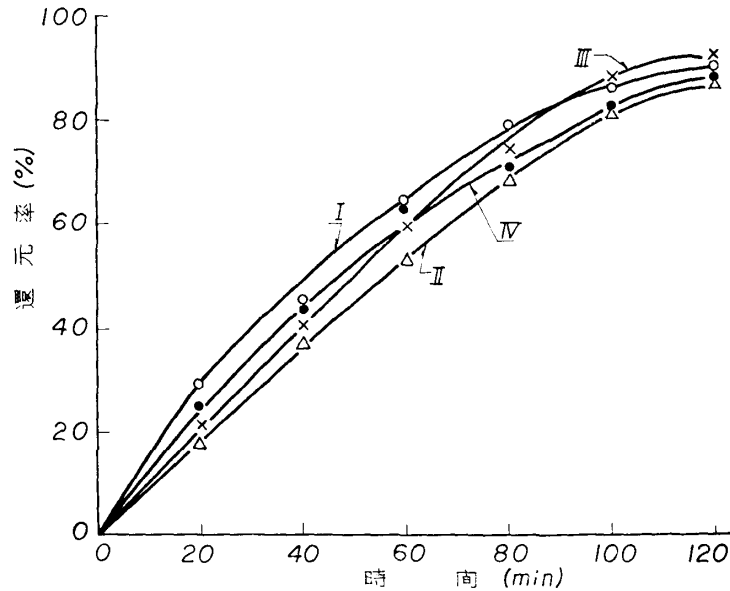
第9図 焼結による圧損失の減少
鶯別鉄: 粒度 60~100 mesh, 充填量 500g, 水素流量 30 l/min
還元温度 I: 800°C, II: 900°C, III: 1,000°C, IV: 1,050°C

なお、Ezz はこの焼結を防止するために少量の獣炭、ライムを添加すると有効であると報告している。

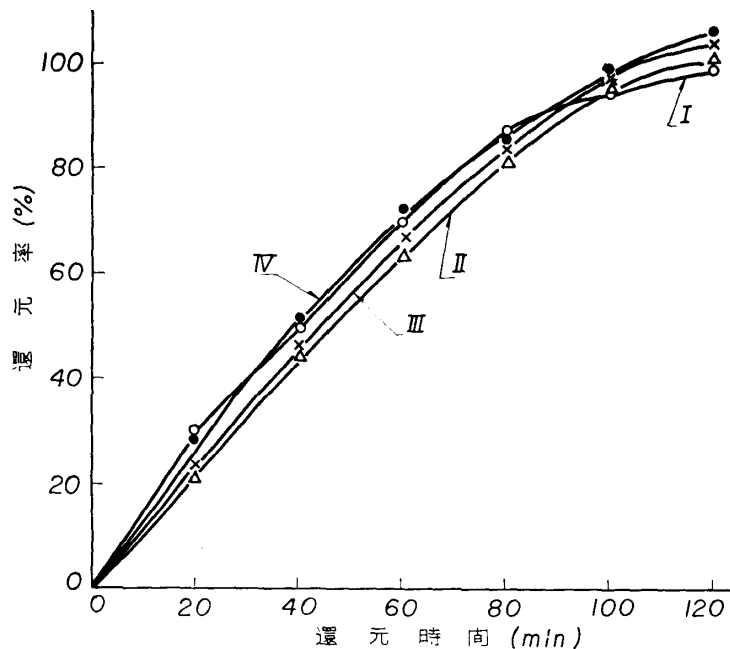
10) S. Y. Ezz: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 218 (1960), 709.

d) 各種銘柄の被還元性の比較

第2表に示した4種類の砂鉄精鉱について同一条件で還元した結果を第10図に示す。組成の点からいえば $T \cdot Fe$ が高く、 TiO_2 含有量の低い野牛，黄金鉱の被還元性がやや秀れている。



第10図 各銘柄砂鉄精鉱の還元曲線
 粒度 60~100 mesh, 温度 800°C, 充填量 500g, 水素流量 30 l/min
 I: 野中鉱, II: 鷺別鉱, III: 黄金鉱, III: 報国鉱



第11図 各銘柄の還元曲線 (イルメナイト中の鉄分を除いた計算)
 粒度 60~100 mesh, 温度 800°C, 充填量 500g, H_2 30 l/min
 I: 野牛鉱, II: 鷺別鉱, III: 黄金鉱, IV: 報国鉱

精鉱中の Ti 分は X 線回折結果によれば、ほとんど $FeO \cdot TiO_2$ (イルメナイト) として存在するとみなされ、これは熱力学的データからも 800°C 程度の温度では水素ガスによる還元が困難¹¹⁾

11) 長谷川熊彦: 砂鉄, (1963), 212.

であり, 先の顕微鏡写真の結果からも還元の困難性が確認された. したがって酸化第二鉄のうちイルメナイト中の鉄分を除いた残余の酸化第二鉄と酸化第一鉄の合計が還元にあずかるものとみなされる. 第5表はこの分析値であり, これを基準にして第10図の結果を再び表わしたものが第11図である. 第10図と比較すると, 各銘柄の被還元性の差は少なくなり, 逆に報国, 鷺別鉱の方が野牛鉱よりもむしろ高い値を示している. さらに還元率90%以上まで, いずれの場合も還元曲線は直線走行に近く, 還元率100%前後の値を示していること, および還元鉱のX線回折結果などから, 砂鉄中のイルメナイトはこの温度範囲ではほとんど還元されないことが確認された.

4. 総 括

常温において内径 8.9 cm の流動層を使用し, 空気による流動化のモデル実験を行ない, その結果に基づいて砂鉄の流動還元を試み, 下記の結果を得た.

1. 60~100 メッシュの砂鉄に関して, 常温における適正な水素ガス流速と終端速度との比 (u_0/u_f) は 0.2~0.4 の範囲であり, この時の充填層高さ L_c は 4.1~7.1 cm, すなわち 500~1,000g であった.
2. 常温における条件を用いて流動還元した場合, 500g の試料に対して u_0/u_f は 0.39, すなわち 8.0 cm/sec, 30 l/min で良好な還元条件を得ることができた.
3. 律速過程として界面化学反応過程の寄与が大きく, この意味では高温, 小粒径ほど有利である.
4. 還元温度は高い方が有利といえるが, 焼結現象のために上限は 1,000°C とみなされる.
5. 銘柄別の被還元性の比較から $T \cdot Fe$ が高く, しかも Ti 含有量の低いものが秀れている. その原因は砂鉄中のイルメナイトは低温ではほとんど還元されないためである.

本研究にあたり終始御援助, 御教示をうけた当所徳田昌則講師, ならびに実験に協力下さった研究室員佐藤清二, 浦沢吉夫両君, 砂鉄試料を御恵与下さった日曹製鋼株式会社研究部長佐藤良吉博士に深謝の意を表す. なお本研究費設備の一部は文部省機関研究費によつたことを記し, 感謝する.